

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-146177  
(43)Date of publication of application : 21.06.1991

(51)Int.Cl.

B05D 7/24  
B05D 5/06  
B05D 7/14  
C09D167/02

(21)Application number : 01-282053

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 31.10.1989

(72)Inventor : SHIIKI HISASHI  
TANAKA HIROO

## (54) FINISHING COAT APPLICATION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve appearance and weather-proof properties by applying specific crosslinking clear coating I to the surface of a crosslinking metallic paste applied to the surface of an article for crosslinking effect realization and allowing specific crosslinking clear coating II to be applied under crosslinking effect.

**CONSTITUTION:** Crosslinking clear coating I formulated with polyester resin or a mixture of polyester resin and acrylic resin, and a curing agent is applied for crosslinking effect realization to a surface where crosslinking metallic paste coat containing metal powder and/or coloring pigment is applied to an article. Next, crosslinking clear coating II consisting mainly of a resin compound formulated with a curing agent to a fluoroolefin copolymer is applied to the coat of the coating I to allow crosslinking action. Thus finish coating is completed. The preferable polyester resin used for clear pigment is one with 30 to 300 of hydroxyl and 500 to 5000 of average molecular weight.

(4)

[特許]2005-514843

[受付日]平成19.10.24

1

【物件名】

刊行物4

【添付書類】



刊行物4

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2913703号

(45)発行日 平成11年(1999)6月28日

(24)登録日 平成11年(1999)4月16日

(51) Int. Cl. 6  
B05D 1/36  
7/24 // C09D127/12

識別記号  
302

F I  
B05D 1/36  
7/24 C09D127/12

Z

302 L

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

3

【請求項5】前記したクリヤーコート塗料IIとして用いられるフルオロオレフィン共重合体が、フルオロオレフィンの15～70重量%、炭素数が1～18なる炭化水素基を有するモノカルボン酸ビニルエステルの5～95重量%、水酸基含有モノマーの3～40重量%、および、その他共重合可能なモノマーの0～77重量%からなるモノマー組成である、請求項1または4に記載の上塗り塗装方法。

【請求項6】前記したクリヤーコート塗料IIとして用いられるフルオロオレフィン共重合体が、フルオロオレフィンの15～70重量%、炭素数が1～18なる炭化水素基を有するモノカルボン酸モノビニルエステルを必須とし、必要に応じて、炭素数が1～18なる炭化水素基を有する脂肪族および/または脂環式モノカルボン酸モノビニルエステルの5～95重量%、水酸基含有モノマーの3～40重量%、および、その他共重合可能なモノマーの0～77重量%からなるモノマー組成である、請求項1または4に記載の上塗り塗装方法。

【請求項7】前記したクリヤーコート塗料IIとして用いられるフルオロオレフィン共重合体が、フルオロオレフィンの15～70重量%と、安息香酸ビニルエステルおよび/またはp-tert-ブチル安息香酸ビニルエステルなる、炭素数が1～18なる炭化水素基を有するモノカルボン酸ビニルエステルの5～95重量%と、水酸基含有モノマーの3～40重量%と、その他共重合可能なモノマーの0～77重量%からなるモノマー組成である、請求項1または4に記載の上塗り塗装方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は新規にして有用なる上塗り塗装方法に関する。さらに詳細には、上塗り用クリヤーとしてオイルフリー・アルキド系樹脂を、一方、上塗り用オーバーコートクリヤーとして含ふつ素系樹脂を、それぞれ、硬化剤と共に用いることから成る、とりわけ、層間付着性、外観ならびに耐候性にすぐれた塗膜を形成する、自動車の車体の上塗りのような、いわゆる3コート2ペーク上塗り塗装方法に関する。

本発明方法は、とりわけ、自動車製造業において極めて有用なものである。

##### 【従来の技術】

自動車外塗などの上塗り塗装方法として、いわゆるウェットオンウェット方式が採用されている。すなわち、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂あるいは水酸基含有アルキド樹脂などの架橋性樹脂と硬化剤とを主成分とし、それに金属粉末および/または着色顔料を配合した架橋性樹脂塗料(ベースコート)を塗装後、直ちに、上塗りに架橋性樹脂と硬化剤とを主成分とするクリヤー塗料(トップコート)を塗装し、同時に硬化させる2コート・1ペーク方式の塗装方法である。このクリヤー仕上げを行なう目的は、耐久性および耐薬品性などの塗膜性能ならびに外観の向上にある。

4

近年、自動車上塗り塗膜の耐候性に対する要求は、一層、強くなってきており、一方、塗面外観に対しても市場の高級化指向により、より高度の品質が求められてきている。

これらの問題に対し、その解決手段の一つとして、たとえば紫外線吸収剤や光安定剤を塗料に添加することが既に行われているが、充分なレベルにまで達していない。また、ウェットオンウェット方式のクリヤーコート用塗料として、水酸基含有フルオロオレフィン共重合体を樹脂成分とする方法もあるが、この場合も、光沢値が低すぎて塗面外観が好ましくなかった。さらに、ウェットオンウェット方式にて塗装し硬化させたのち、新たにアクリル系クリヤーコート用塗料を上塗りし硬化させる方法も知られてるが、塗面外観に改善はみられるものの、耐久性の性能は未だ充分とは言えないものであつた。

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかるに、上述の如き従来技術における種々の欠点を解決し、とりわけ、塗膜の外観と、長期に亘る耐候性とを一段と向上せしめた、加えて、塗膜の層間付着性にもすぐれた極めて有用なる上塗り塗装法を見い出すべく、鋭意、研究に着手した。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、一にかかるて、長期耐候性にすぐれ、卓越した塗膜外観を有し、しかも、塗膜の層間付着性にもすぐれるという、総体的な意味においての耐久性にすぐれた、極めて有用なる、いわゆる3コート2ペークの上塗り塗装方法を提供することであり、特に、そのうちの上塗り塗装方法を提供することである。

##### 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは上述した如き発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、それぞれ、クリヤーコート塗料IおよびIIとして、オイルフリー・アルキド系樹脂と硬化剤とを主成分とする形の特定の架橋型クリヤー塗料Iと、含ふつ素系樹脂と硬化剤とを主成分とする形の特定の架橋型クリヤー塗料、つまり、いわゆるオーバーコートクリヤー塗料とを用いることから成る、極めて有用なる上塗り塗装方法を見い出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は被塗物上に、金属粉末および/または着色顔料を配合した架橋性メタリックベースコート塗料を塗装し、次いで、該塗装面に架橋型クリヤー塗料I(クリヤーコートI)を塗装し架橋させたのち、さらに、架橋型クリヤー塗料I(クリヤーコートI)を塗装し架橋させたのち、さらに、架橋型クリヤー塗料II(クリヤーコート塗料II)を塗装し架橋させる上塗り塗装方法において、それぞれ、(A)該クリヤーコート塗料Iとしては、(1)ポリエステル樹脂(a-1)、または該樹脂(a-1)とアクリル樹脂(a-2)とのブレンド物に(2)硬化剤を配合してなる樹脂組成物を主

30

40

50

(3)

特許2913703

5

成分として用いられ、一方、前記クリヤーコート塗料Iとしては、(1)フルオロオレフィン共重合体に(2)硬化剤を配合してなる樹脂組成物が主成分として用いられ、それらによって目的とする、塗膜を形成せしめることから成る、とりわけ長期耐候性および外観にすぐれ、しかも、層間付着性にもすぐれた、耐久性のある塗膜を与えることのできる、極めて有用なる上塗り塗装方法を提供しようとするものである。

ここにおいて、まず、上記したクリヤーコート塗料Iとしては、それぞれ主成分として、ポリエステル樹脂(a-1)に、あるいは該樹脂(a-1)とアクリル樹脂(a-2)とのブレンド物に硬化剤を配合してなる形の組成組成物が用いられるが、就中、水酸基価が30~300で、かつ、数平均分子量が500~5,000なる特定のポリエステル樹脂を、あるいはかかる特定のポリエステル樹脂と、水酸基価が30~150で、かつ、数平均分子量が1,000~20,000なる特定のアクリル樹脂とのブレンド物をベース樹脂の主成分とし、かかるベース樹脂成分と硬化剤成分とから構成される樹脂組成物が、当該クリヤーコート塗料Iとして用いられる。

他方、前記したクリヤーコート塗料IIとしては、主成分として、フルオロオレフィン共重合体に硬化剤を配合してなる形の樹脂組成物が用いられるが、就中、水酸基価が50~200で、かつ、数平均分子量が2,000~30,000なる特定のフルオロオレフィン共重合体をベース樹脂の主成分とし、かかるベース樹脂成分と硬化剤成分とから構成される樹脂組成物が、当該クリヤーコート塗料IIとして用いられる。

本発明方法によって自動車の車体を塗装する場合には、被塗物に直にメタリックベースコート塗料やクリヤーコート塗料などを塗装せしめるようなことは殆どなく、通常は、被塗物の皮膜化成、電着塗装および/または中塗り塗装といった幾つかの工程を経由するわけであるが、ここまでは、従来どおりの方法が、そのまま適用できることは言うまでもない。

次いで、メタリックベースコート塗料としては、常用のアクリル樹脂に、架橋剤としてのアミノ樹脂を用いた塗料が使用される。

場合によっては、ポリエステル樹脂も使用できるし、さらには、これらのベース樹脂成分に、セルロース誘導体を組み合わせることも可能である。

また、架橋剤としてはイソシアネート樹脂も使用することができる。

メタリック調顔料としては、常用のアルミニウム粉末、マイカまたはパールなどが適用できる。

ところで、本発明方法の実施のために用いられる、前記クリヤーコート塗料Iを構成するポリエステル樹脂(a-1)としては、前述したように、水酸基価一固形分の水酸基価(以下同様)ーが30~300なる、いわゆる水酸基含有ポリエステル樹脂の使用が望ましく、しか

も、グル・バーミューション・クロマトグラフー(GP C)によるポリスチレン換算の数平均分子量(以下同様)が500~5,000なる水酸基含有ポリエステル樹脂の使用が望ましい。

水酸基価が30未満の場合には、どうしても、塗膜強度が乏しくなるし、一方、300を越えて余りに高くなると、どうしても、塗膜が脆くなるので、いずれの場合も好ましくない。

また、数平均分子量が500未満の場合には、どうしても、塗膜の強度や耐久性などが劣るようになるし、一方、5,000を超えて余りに高くなると、どうしても、塗膜の外観が低下するようになるので、いずれの場合も好ましくない。

当該ポリエステル樹脂(a-1)を調製するに当たつて用いられる酸成分としては、塗膜の耐候性を考慮して、シクロヘキサン環を有する、いわゆる脂環式カルボン酸類を使用するのが望ましく、かかる脂環式カルボン酸類として特に代表的なもののみを例示するに留めれば、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸またはメチルヘキサヒドロ(無水)フタル酸などであり、必要に応じて、4-tert-ブチルシクロヘキサンモノカルボン酸の如き、ヘキサヒドロ安息香酸類または水添トリメリット酸の如きシクロヘキサン系ポリカルボン酸類なども、さらには、これらのメチルエステルもまた、使用できる。

その他の酸成分としては、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸またはp-メチル安息香酸、あるいは、(無水)トリメリット酸または(無水)ビロメリット酸などの各種の芳香族カルボン酸類が用いられるし、さらには、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、テトラクロロ(無水)フタル酸、(無水)ヘッド酸、(無水)ハイミック酸、(無水)マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸なども用いられる。

これらの酸成分と共に用いられる多価アルコール成分として特に代表的なもののみを例示するに留めれば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ジェチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオベンチルグリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはソルビトールなどである。

当該ポリエステル樹脂(a-1)を調製するに当たつての酸成分の一部として、つまり、全酸成分中に、油長が30%未満となるような範囲内において、油成分も使用することができますが、耐候性などの点からは、やし油、

50

(4)

特許2913703

7

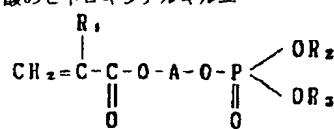
水添やし油、「カージュラ E」(オランダ国シエル社製の、分岐状脂肪族モノカルボン酸)、オクテン酸またはイソノナン酸などの使用が望ましく、さらに必要ならば、米糠油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油、ひまし油または脱水ひまし油なども、適宜、使用できる。

次に、前記したアクリル樹脂(a-2)としては、水酸基価基が30~150なる、いわゆる水酸基含有アクリル樹脂の使用が望ましく、しかも、数平均分子量が1,000~20,000なる範囲内の水酸基含有アクリル樹脂の使用が望ましい。

水酸基価が30未満である場合には、どうしても、塗膜強度が乏しくなるし、一方、150を超えて余りに高くなる場合には、どうしても、塗膜の可撓性が損われるようになるので、いずれの場合も好ましくない。

また、数平均分子量が1,000未満の場合には、どうしても、塗膜の強度や耐久性などが劣るようになるし、一方、20,000を超えて余りに高くなるような場合には、塗膜外観などが劣るようになるので、いずれの場合も好ましくない。

このクリヤーコート用塗料1に用いる当該水酸基含有アクリル樹脂は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルマレート、モノ-2-ヒドロキシエチル-モノブチルマレートまたは、ポリブロビレングリコールあるいはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、「プラクセルFM, FAモノマー」(ダイセル化学(株)製、カプロラクトン付加モノマー)の如き $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエ



ステル類あるいはこれらと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物などの水酸基含有モノマー類とその他の後記する如き不飽和モノマーとを、常法に従い、たとえば、溶剤中に過酸化物やアゾ化合物などの重合開始剤によりラジカル共重合して得られるようなものである。

ここでいう不飽和モノマーとしては、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブロ10 ピル(メタ)アクリレート、iso-ブロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジブロモブロピル(メタ)アクリレート、またはアルコキシアルキル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基含有モノマー類；N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルアミノブロピル(メタ)アクリルアミドもしくはN-ジエチルアミノブロピル(メタ)アクリルアミドなどのアミノ基含有アミド系不飽和モノマー類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類；あるいは、 $t$ -ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $t$ -ブチルアミノブロピル(メタ)アクリレート、アジリジニルエチル30(メタ)アクリレート、ビロリジニルエチル(メタ)アクリレートまたはビペリジルエチル(メタ)アクリレートなどの塩基性窒素原子含有モノマー類；一般式

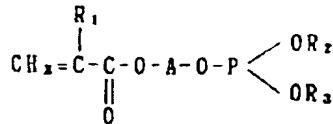
$R_1$ は $-H$ または $-CH_3$ を、 $R_2$ および $R_3$ はそれぞれ、同一であっても異なっていてもよい  
 $-H$ または $C_1\sim C_6$ なるアルキル基、アリール基、もしくは、 $C_7\sim C_{12}$ なるアラルキル基を表わすものとする。

(5)

特許2913703

9

で示されるジアルキル（（メタ）アクリロイロキシアルキル）ホスフェート類、もしくは（メタ）アクリロイルオキシアルキルアシッドホスフェート類、一般式



（R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>ならびにAは前出の通りである。）で示されるジアルキル（（メタ）アクリロイロキシアルキル）ホスファイト類、もしくは（メタ）アクリロイルオキシアルキルアシッドホスファイト類、さらには上記（メタ）アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、又はアシッドホスファイト類のアルキレンオキシド付加物、グリシジル（メタ）アクリレートやメチルグリシジル（メタ）アクリレートなどエポキシ基含有ビニル系モノマーとリン酸又は亜リン酸あるいはこれらの酸性エステル類とのエステル化物、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル（メタ）アクリレートなどのリン原子含有モノマー類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチル-モノブチルフマレートまたはポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートの如き、β-不飽和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類とマレイイン酸、こはく酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック酸」〔日立化成工業（株）製品〕、テトラクロルフタル酸もしくはデデシニルこはく酸の如きポリカルボン酸の無水物との付加物；ビニルエトキシラン、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシランなどのシリコン系モノマー類；グリシジル（メタ）アクリレート、（β-メチル）グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー類；無水マレイイン酸、無水イタコン酸、無水トリメリット酸のビニルエステルなどの酸無水物基含有モノマー類；フマル酸もしくはイタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸と1価アルコールとのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ペオバ」（シェル社製のビニルエステル）の如きビニルエステル類；「ピスコート88F, 8FM, 17FM, 3Fもしくは3FM」〔大阪有機化学（株）製の含フッ素系アクリルモノマー〕、バーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジバーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-iso-ブロピルバーフルオロオクタンスルホンアミドエチル（メタ）

10

アクリレートの如き（バーフルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、（メタ）アクリレート類もしくは不飽和ポリカルボン酸エステル類などの含フッ素重合性化合物；あるいは（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのオレフィン類などの官能基をもたないビニル系モノマー類がある。

更に、必要に応じて、共重合性不飽和基含有樹脂として、不飽和モノマー類と共重合性の不飽和結合を有する油ないしは脂肪酸で変性された、いわゆるアルキド樹脂、または不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有する不飽和基含有ポリエステル樹脂あるいは不飽和モノマー類と共重合性のある不飽和結合を有するアクリル系樹脂などを共重合することも可能である。

前述したように、クリヤーコート塗料Iとしては、かくして得られる、それぞれ、ポリエステル樹脂（a-1）と、あるいは、該樹脂（a-1）およびアクリル樹脂（a-2）とのブレンド物をベース樹脂成分とし、かかるベース樹脂成分と硬化剤成分との配合を主体とする樹脂組成物が用いられるが、かかるベース樹脂成分のうち、塗膜外観やクリヤーコート塗料IIとの付着性などの面で、このポリエステル樹脂（a-1）は必須のものであり、さらに、塗膜の耐候性や塗膜の諸物性などを配慮して、アクリル樹脂（a-2）が、適宜、ブレンドされて用いられることになる。

また、このクリヤーコート塗料Iの硬化剤としてはアミノアルデヒド樹脂、ポリイソシアネート化合物又はブロック化ポリイソシアネート化合物の如き、水酸基と反応性のあるものが挙げられ、まず、アミノアルデヒド樹脂としては代表的なものにはメラミン、尿素、アセトグアニミン、ベンゾグアニミン、ステログアニミンまたはスピログアニミンの如きアミノ基含有化合物と、ホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセチルアルデヒド、またはグリオザールの如きアルデヒド系化合物とを、常法により、反応させて得られる縮合生成物、あるいはこれらの各縮合生成物を一価アルコール類でエーテル化せしめて得られる、いわゆる変性物があるが、こうした代表的なものほかにも、塗料用として用いられているものであれば、いずれも適用することができる。

また、ポリイソシアネート化合物として代表的なものには、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4-二ないしは2,6-ジイソシアネート4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）もしくは1,3-ジ（イソシアネートメチル）シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート；あるいはこれらの各ジイソシアネート類と多価アルコールもしくは低分子量の水酸基含有重合体などの付加物（アダクト体）、上掲した如きジイソシアネート類と水、ビュレット化剤との反応物（ビュ

50

(6)

特許2913703

11

レット体)、さらには、上掲した如きジソシアネート類の三量体(イソシアヌレート体)などがある。

更に、ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、以上に掲げられた各種のポリイソシアネート類をメチルケトオキシムやカプロラクタムなどの如き、公知のブロック化剤でブロック化せしめたものがある。

当該硬化剤の使用量としては、前記した水酸基含有樹脂の100重量部に対し、5~100重量部が適当である。硬化剤の使用量が5重量部未満である場合には、どうしても、塗膜の架橋不足という事態に陥り易く、ひいては耐候性、耐溶剤性が低下することになるし、一方、100重量部を超える場合には、どうしても、機械的物性が低下したりするようになるので、いずれの場合も好ましくない。

本発明の方法において用いられるクリヤーコート塗料Iには、通常、顔料は配合しないが、塗膜の透明性が保たれる程度にベースコート用塗料に用いた金属粉末および/または着色顔料を配合することも可能である。

このクリヤーコート塗料Iには、さらに必要に応じて、各種の樹脂類や溶剤類をはじめ、流動調整剤、色分れ防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤またはシランカップリング剤などの如き、公知慣用の各種添加剤を加えることができるの、無論のことである。

前記各種の樹脂類の代表的なものには、ニトロセルロースまたはセルロースアセテートブチレートの如き繊維素系樹脂をはじめ、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂またはエポキシ樹脂などがある。

また、前記溶剤類としてはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、 $\alpha$ -ヘキサンもしくはオクタンの如き炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルもしくはエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの如きエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンもしくはシクロヘキサンの如きケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドもしくはN-メチルピロリドンの如きアミド系；またはメタノール、エタノール、n-ブロパノール、iso-ブロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールもしくはエチレングリコールモノアルキルエーテルの如きアルコール系溶剤、あるいは、これらの混合物などが代表的なものとして挙げられる。しかしながら、これら溶剤のうち、このクリヤーコート塗料I用樹脂組成物に用いられる前述の硬化剤成分がポリイソシアネート化合物もしくはブロックポリイソシアネート化合物である場合には、アルコール系溶剤の使用は避けるべきである。

次に、前記したクリヤーコート塗料IIについて説明する。

クリヤーコート塗料IIとしては、フルオロオレフィン共重合体に硬化剤を主成分として配合したものが用いら

12

れるが、就中、水酸基価が50~200で、かつ、数平均分子量が2,000~30,000なる、いわゆる水酸基含有フルオロオレフィン共重合体の使用が望ましい。

水酸基価が50未満の場合には、耐候性などが劣るようになるし、一方、200を超えて余りに高くなる場合には、可操作性が劣るようになるので、いずれも好ましくない。

また、数平均分子量が2,000未満の場合には、どうしても、耐久性が劣るようになるし、一方、30,000を超えて余りに高くなる場合には、塗装作業性が悪くなるので、いずれの場合も好ましくない。

当該水酸基含有フルオロオレフィン共重合体は、フルオロオレフィンおよび水酸基含有モノマーを必須成分とする共重合体である。

フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、ベンタフルオロプロピレンもしくはヘキサフルオロプロピレン、またはトリフルオロメチル・トリフルオロビニルエーテル、ベンタフルオロエチル・トリフルオロビニルエーテルもしくは、ヘプタフルオロブロピル・トリフルオロビニルエーテルの如きハーフルオロアルキル・バーフルオロビニルエーテルなどが代表的なものであり、就中、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、またはヘキサフルオロブロピレンの使用が好ましい。これらのフルオロオレフィン単体量は単独でも2種以上の併用であつてもよい。

水酸基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテルもしくは6-ヒドロキシヘキシリルビニルエーテル、または $\epsilon$ -カプロラクトンを付加せしめたヒドロキシアルキルビニルエーテルもしくは $\epsilon$ -カプロラクトンを付加せしめたヒドロキシアルキルアルエーテルなどの水酸基を含有するビニルエーテル類がある。

上記フルオロオレフィンおよび水酸基含有モノマー以外の構成モノマーとしては、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>の炭化水素基を有するモノカルボン酸ビニルエステルである、ビニル、2,2-ジメチルプロパンエート、ビニル、2,2-ジメチルブタノエート、ビニル2,2-ジメチルベンタノエート、ビニル2,2-ジメチルヘキサンエート、ビニル2,2-ジメチルブタノエート、ビニル2-エチル-2-メチルブタノエート、ビニル2-エチル-2-メチルベンタノエート、ビニル3-クロロ-2,2-ジメチルプロパンエート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、

50

(7)

特許2913703

13

カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、 $C_6$ の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、 $C_{10}$ の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、 $C_{12}$ の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、またはステアリン酸ビニルなどの脂肪族カルボン酸ビニルエステル；あるいはシクロヘキサンカルボン酸ビニル、メチルシクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニルまたは $p$ -tert-ブチル安息香酸ビニルの如き環状構造を有するカルボン酸ビニルエステル類がある。

その他の共重合可能なモノマーとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 $n$ -ブロビルビニルエーテル、イソブロビルビニルエーテル、 $n$ -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、 $tert$ -ブチルビニルエーテル、 $n$ -ベンズチルビニルエーテル、 $n$ -ヘキシルビニルエーテル、 $n$ -オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテルまたはフェニルエチルビニルエーテルの如きアルキルビニルエーテルないしは置換アルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルまたはメチルシクロヘキシルビニルエーテルの如きシクロアルキルビニルエーテル類；ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリプロポキシラン、ビニルメチルジエトキシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、アリルトリメトキシラン、トリメトキシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシリルエチルビニルエーテル、メチルジメトキシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシリルプロピルビニルエーテル、トリエトキシリルプロピルビニルエーテル、メチルジメトキシリルプロピルビニルエーテル、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシランまたは $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシランなどの加水分解性シリル基を含有するモノマー；エチレン、プロピレンもしくはブテンー-1の如き $\alpha$ -オレフィン類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、フルオロオレフィンを除く、各種のハログン化オレフィン類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物；メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレートもしくはシクロヘキシルメタアクリレートの如きメタアクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシアクリレートの如きアクリル酸エステル類が代表的なものである。

さらに、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコンマレイイン酸またはフマル酸の如きカルボキシル基含有モノマーも使用できる。

前記した各モノマー成分から本発明の水酸基含有フルオロオレフィン共重合体を調製するにさいし、耐候性な

14

どの観点から、フルオロオレフィンの使用量は全モノマー中の15～70重量%、好ましくは、20～60重量%であり、 $C_1$ ～ $C_{12}$ の炭化水素基を有するモノカルボン酸ビニルエステルは、塗膜の外観などの観点から、全モノマー中の5～95重量%、好ましくは、10～80重量%であり、さらに水酸基含有ビニルモノマーは、耐候性などの観点から、3～40重量%、好ましくは、5～35重量%であることが望まれる。

水酸基含有フルオロオレフィン共重合体を調製するには、特開昭61-275311号公報および特公昭60-21686号公報などに開示されている方法によればよい。

このような水酸基含有フルオロオレフィン共重合体の市販品の例としては、大日本インキ化学工業（株）製の「フルオネートK-700もしくはK-701」、旭硝子（株）製の「ルミフロンLF-100、LF-200、LF-300、LF-400もしくはLF-700」、またはセントラル硝子（株）製の「セフラルコート」などが挙げられる。

また、当該フルオロオレフィン共重合体と組み合わせるべき硬化剤としては、前記したクリヤーコート塗料Iの場合に用いられたものと同様のものを用いることができる。

そして、当該硬化剤としてのアミノアルデヒド樹脂、ポリイソシアネート化合物または、ブロック化ポリイソシアネート化合物の使用量としては、水酸基含有フルオロオレフィン共重合体の100重量部に対して、5～100重量部となる範囲内が適当である。この硬化剤の使用量が5重量部未満である場合には、どうしても、塗膜の架橋不足という事態に陥り易く、しいては耐候性や耐溶剂性などが低下することになるし、一方、100重量部を超える場合には、どうしても、機械的物性が低下したりするようになるので、いずれも好ましくない。

ところで、かくして得られるクリヤーコート塗料IIには、前述したクリヤーコート塗料Iの場合と同様に、必要に応じて、ポリエスチル樹脂やアクリル樹脂などをはじめとする各種の樹脂類や溶剤類などを、さらには、流動調整剤、色分け防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤またはシランカップリング剤などの公知慣用の各種添加剤を、それぞれ、添加することができるのは、無論のことである。

なお、フルオロオレフィン共重合体は光線透過性が高いので、当該共重合体を用いたクリヤーコート塗料Iを保護するために同クリヤーコート塗料I中に紫外線吸収剤を添加、使用することは耐候性を一層、向上させることとなるので好適である。

本発明の方法を実施して目的とする塗膜を形成するには、例えば表面処理、あるいは、必要に応じ、予め、プライマーやサーフェーサーなどを施した被塗物表面に、ベースコート用塗料を、必要に応じて、希釈溶剤で希釈し、乾燥膜厚が10～50μmとなるように、通常の方法で、塗装し、次いで、クリヤーコート塗料Iを、通常の

50

(8)

15

方法で、塗装（乾燥膜厚5～40μm）したのち、所定の条件で架橋させる。さらに、その上にクリヤーコート塗料IIを、通常の方法で、塗装（5～40μm）し、所定の条件で架橋させるというようにすればよい。こうして得られた上塗り塗膜は、耐久性に優れていることはいうまでもなく、従来の2コート1ペーク方式に比較して、「わき」や「たれ」などの塗装作業性の問題がなく、しかも、光沢、レベリングならびに鮮映性などに著しく優れたものである。

## 〔発明の効果〕

以上のようにして、本発明の方法により得られる塗膜は、とりわけ、極めて耐久性にすぐれるものであり、たとえば、外観や耐候性などをはじめとし、さらには、層間付着性などにもすぐれるものである処から、本発明の上塗り塗装方法は、極めて有用な塗装法である。

これは、2コート2ペーク塗装における、それぞれ、クリヤーコートに、まず、オイルフリー・アルキド系樹脂を配し、次いで、オーバークリヤーコートに含ふつ素系樹脂を配するという斬新な方法によって、はじめて、もたらされるものであり、したがって、本発明方法は、特にすぐれた一大改良上塗り塗装方法である、と言い得よう。

## 〔実施例〕

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

特許2913703

16

参考例1 [ポリエステル樹脂(a-1)の調製例]  
攪拌機、温度計、脱水トラップ付き還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた四ツロフラスコに、トリメチロールプロパンの179部およびネオペンチルグリコールの292部を仕込んで、150℃に昇温した。

次いで、ヘキサヒドロフタル酸の604.6部および水酸化リチウムの0.85部を加えて220℃まで昇温し、さらに、この温度で脱水縮合反応を行なって、固形分の酸価が9.8となるまで続行させた。

10 反応終了後は、冷却してキシレンの525部を加えて、不揮発分が65%で、25℃におけるガードナー粘度（以下同様）がVで、かつ、それぞれ、固形分の酸価および水酸基価が6.2および100で、しかも、数平均分子量が2,580なる目的樹脂の溶液を得た。以下、これを樹脂(a-1-1)と略記する。

## 参考例2～5（同上）

第1表に示されるような原料仕込みに変更した以外は、参考例1と同様にして、目的樹脂の溶液を得た。

それぞれの性状値は、まとめて、同表に示す。

20 なお、同表中の略記号は、次のような意味のものである。

NHPA …ヘキサヒドロフタル酸

IPA …イソフタル酸

AA …アジピン酸

TMP …トリメチロールプロパン

NPG …ネオペンチルグリコール

1,6HD…1,6-ヘキサンジオール

(9)

特許2913703

17

18

## 第二章

	参考例					
	1	2	3	4	5	
H H P A	6 0 4 . 6	3 3 0	3 3 6	1 1 7	3 7 6	
I P A		1 1 9	1 2 1	3 7 7	1 3 5	
A A		1 0 5	1 0 6	1 1 1	1 1 9	
油脂肪酸		9 4				
T M P	1 7 9	2 0 1	1 8	8 5	9 0	
N P C	2 9 2	2 5 8	5 1 7		1 8 7	
1 , 6 - H D				4 3 8	2 0 2	
キシレン	5 2 5	5 2 5	2 0 0	5 2 5	5 5 0	
n - ブタノール			5 0			
不揮発分 (%)	6 5	6 5	8 0	6 5	6 0	
粘度	V	T	Z	W	Z	
酸価	6 . 2	5 . 9	6 . 5	5 . 2	5 . 8	
水酸基価	1 0 0	1 0 0	1 7 0	1 0 0	5 0	
数平均分子量	2 , 5 8 0	2 , 4 3 0	1 , 1 9 0	2 , 2 6 0	4 , 2 0 0	
ボリエスチル樹脂の呼称	a - 1 - 1	a - 1 - 2	a - 1 - 3	a - 1 - 4	a - 1 - 5	

## 参考例6 [アクリル樹脂(a-2)の調製例]

攪拌機、温度計、冷却器および窒素導入管を備えた四ツロフラスコに、「ソルベッソ100」(アメリカ国エクソン社製の芳香族炭化水素系溶剤)の266部およびn-ブタノールの67部を仕込み、120°Cに保持した。

次いで、ここへ150部のステレン、350部のn-ブチルメタクリレート、80部のn-ブチルアクリレート、200部の2-ヒドロキシエチルメタクリレート、20部のアクリル酸、40部のtert-ブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、10部のジ-tert-ブチルバーベンゾエートおよび10部のアソビスイソブチロニトリルを4時間に亘

って滴下した。

滴下終了後も、同上の温度に6時間のあいだ保持して反応を続行せしめて、不揮発分が60%、粘度がT、酸価が9.2、水酸基価が86で、かつ、数平均分子量が5,200なる目的樹脂の溶液を得た。以下、これを樹脂(a-2-1)と略記する。

## 参考例7~9(同上)

第2表に示されるような原料仕込みに変更した以外は、参考例6と同様にして、目的樹脂の溶液を得た。

それぞれの性状値は、まとめて、同表に示す。

(10)

特許2913703

19

20

参考例			
原料仕込み組合 (部)	性状他	不揮発分(%)	
スチレン n-ブチルアクリレート 2-エチルヘキシルアクリレート ローブチルメタクリレート イソブチルメタクリレート アクリル酸 メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 「ソルベント」100 酢酸n-ブチル	6 7 7.5 7.5 240 190 10 10 100 100 100	7 7.5 7.5 6.0 215 255 10 10 100 266 67 60	8 8 7.5 7.5 255 255 10 10 140 60

## 参考例10 (フルオロオレフィン共重合体の調製例)

窒素で充分に置換した21のステンレス製オートクレープに、p-tert-ブチル安息香酸ビニルの390部、「ペオバー9」(前出社製の、C<sub>6</sub>なる分岐状脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル)の100部、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの110部、酢酸n-ブチルの430部、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)の20部および「サノールLS-765」〔三共(株)製のアミン化合物〕の3部を仕込んだ。次いで、液化採取したクロロトリフォルオロエチレンの400部を圧入し、攪拌しながら60°Cで15時間のあいだ反応を行なって、不揮発分が67%に

なった処で、室温まで冷却してキシレンの175部を加え、不揮発分が60%なる目的共重合体の溶液を得た。以下、これを共重合体(b-1-1)と略記するが、このものの固形分の水酸基価は53であり、かつ、数平均分子量は25,000であった。

## 参考例11 (同上)

使用すべきモノマー類の組成割合を、

安息香酸ビニル	110部
4-ヒドロキシエチルビニル	
エーテル	300〃
シクロヘキシルビニルエーテル	190〃

50. 50. 50.

(11)

特許2913703

21

クロロトリフルオロエチレン 400〃  
と変更し、かつ、酢酸n-ブチルの代わりに670部のキ  
シレンを用いるように変更した以外は、参考例10と同様  
に反応を行なって、不揮発分が60%なる目的共重合体の  
溶液を得た。

以下、これを共重合体(b-1-2)と略記するが、  
このものの固形分の水酸基価は145であり、かつ、数平均分子量は7,000であった。

## 参考例12(ベースコート塗料の調製例)

下記の如き配合組成割合に従い、通常の塗料調製法に  
よって配合し調製されたものを、希釈用溶剤で、フォー  
ドカップNo.4で11~12秒となるように粘度を調整して目的  
の塗料を得た。

「ベッコライト57-1054」〔大日本 インキ化学工業(株)製の水酸基含 有ポリエステル樹脂; 不揮発分=	72部
「スーパーベッカミンL-117-60」 (同上社製のn-ブチル化メラミン 樹脂; 不揮発分=60%)	42〃
「CAB-381-2」(アメリカ国イースト マン・コダック社製のセルロース アセテートブチレート)	25〃
「エボレン(Epolen)N-10」(同上 社製のワックス)	15〃
「アルペースト1860YL」〔東洋アルミ ニウム工業(株)製のアルミニウム ベースト; 不揮発分=65%〕	23〃
計177〃	

以下、これを塗料(BC-1)と略記する。

## 参考例13(同上)

下記の如き配合組成割合のものに変更し、かつ、調整  
粘度をフォードカップNo.4で13~14秒となるように変更  
した以外は、参考例12と同様にして、目的とする塗料を得た。

「アクリディック47-712」〔大日本 インキ化学工業(株)製の水酸基含有 アクリル樹脂; 不揮発分=50%〕	160部
「スーパーベッカミンL-117-60」	33〃
「アルペースト1860YL」	23〃
「ファーストゲン・ブルーNK」	2〃

22

〔大日本インキ化学工業(株)製の  
シアニンブルー〕

計218〃

以下これを塗料(BC-2)と略記する。

## 参考例14(同上)

下記の如き配合組成割合のものに変更した以外は、参  
考例12と同様にして、目的とする塗料を得た。

「アクリディック47-567」〔大日本 インキ化学工業(株)製の水酸基含有 アクリル樹脂; 不揮発分=50%〕	100部
「バーノックDN-950」(同上社製の ポリイソシアネート化合物; 不揮発 分=75%)	18〃
「タイベークCR-93」〔石原産業(株) 製のルルチ型酸化チタン〕	60〃
計178〃	

以下これを塗料(BC-3)と略記する。

## 参考例15(クリヤーコート塗料Iの調製例)

下記の如き配合組成割合に従い、通常の塗料調製法に  
よって配合し調製されたものを、希釈用溶剤で、フォー  
ドカップNo.4で25秒となるように粘度を調整して目的塗  
料を得た。以下、これを塗料(CC-1)と略記する。

樹脂(a-1-1)	108部
「スーパーベッカミンL-117-60」	50〃
「チヌビン(Tinuvin)900」(スイス 国チバ・ガイギー社製の紫外線吸収 剤)	1〃
「サノールLS-765」	1〃

## 参考例16~28(同上)

第3表に示されるような配合組成割合のものに変更し  
た以外は、参考例15と同様にして、目的とする塗料を得た。

なお、同表中に記載の市販品の概要説明は、次の通り  
である。  
「バーノックDN-980」…大日本インキ化学工業(株)  
製のポリイソシアネート化合物; 不揮発分=75%  
「スマーマルM-100C」…住友化学工業(株)製のメチ  
ル化メラミン樹脂; 不揮発分=100%  
「ネイキュア(Nacure)5225」…アメリカ国キング社製  
の硬化促進剤

40

四庫全書

( 12 )

特許2913703

#### 参考例29 (クリヤーコート塗料IIの調製例)

下記の如き配合組成割合に従い、通常の塗料調製法によって配合し調製されたものを、希釈用溶剤で、フォードカップNo.4で23秒となるように粘度を調製して目的塗料を得た。以下、これを塗料(CC-14)と略記する。

樹脂 (c - 1 - 1)

「スミマールM-100C」  
 「ネイキュア (Nacure) 5225」  
 「チヌビン (Tinuvin) 900」  
 50 「サノールLS-765」

1178

30 "

2 n

1 "

1 "

(13)

25

特許2913703

26

## 参考例30~34(同上)

第4表に示されるような配合組成割合のものに変更した以外は、参考例29と同様にして、目的とする塗料を得た。

なお、同表中に記載の市販品の概要説明は、次の通りである。

「フルオネートK-700」…大日本インキ化学工業  
(株) 製の水酸基含有フルオロオレフィン共重合体；不揮発分=50%

「ルミフロンLF-200」…旭硝子(株) 製の水酸基含有フルオロオレフィン共重合体；不揮発分=60%

第4表

		参考例					
		29	30	31	32	33	34
樹脂 (b-1-1)	117					126	92
(b-1-2)	117						
「フルオネートK-700」		140					
「ルミフロンLF-200」				117			
「スマーレ M-100C」	30	30	30	30	30	30	45
「バーノック DN-980」						33	
ジアチルジオクトエート							0.05
「Nacure 5225」	2	2	2	2	2	2	2
「Tinuvin 900」						1	
「サノール LS-765」						1	
クリヤーコート塗料の呼称		CC-14	CC-15	CC-16	CC-17	CC-18	CC-19

## 参考例35(対照用クリヤーコート塗料の調製例)

下記の如き配合組成割合に従い、常法によって配合し調製されたものを、希釈用溶剤で、フォードカップNo.4で23秒となるように粘度を調整して、対照用のクリヤーコート塗料を得た。

以下、これを塗料(CC'-1)と略記する。

## 樹脂 (a-2-1)

117部

50"

「スーパーベッカミンL-117-60」

1"

「チヌビン (Tinuvin) 900」

1"

「サノールLS-765」

参考例36~41(同上)

50 第5表に示されるような配合組成割合に変更した以外

(14)

特許2913703

27

28

は、参考例35と同様にして、対照用のクリヤーコート塗料を得た。

第5表

参考例						
	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0
樹脂 (a-2-1)	1.17				1.17	1.27
" (a-2-2)		1.17				9.2
" (a-2-3)			1.17			
" (a-2-4)				1.17		
硬化剤 [スルホーベンミン L-117-60]	5.0	5.0	5.0	5.0		7.5
引发剤 DK-9801						
[アミン H-100C]					3.0	
活性剤 [アチル酸ナトリウム]						0.05
促進剤 「Mature 5225」					2	
(部) 添 加 剤						
「Travin 900」					1	
「サノール LS-765」					1	
対照用クリヤーコート塗料の呼称	CC' - 1	CC' - 2	CC' - 3	CC' - 4	CC' - 5	CC' - 7

## 実施例1~18

参考例12~14で得られたベースコート塗料と、参考例15~28で得られたクリヤーコート塗料Iと、参考例29~34で得られたクリヤーコート塗料IIとを用い、かつ、第6表に示されるような条件に従って、焼成化成処理を行

なった軟鋼板に自動車用電着プライマーおよび中塗りサーフェーサーを塗布して得られた塗板上に、まず、エアースプレーにより乾燥膜厚が15~20 μmとなるように、ベースコート塗料を塗装したのち3分間セットし、次いで、クリヤーコート塗料Iを、乾燥膜厚が25~30 μmと

( 15 )

29

なるようにウェットオンウェットで塗装し、20分間放置してから電気熱風乾燥機中で、所定の条件で乾燥を行なつた。

さらに、その10時間後にクリヤーコート塗料II、を乾燥膜厚が25～30 $\mu$ mとなるように塗装し、10分間放置し

特許 2913703

30

てから電気熱風乾燥機中で、所定の条件で乾燥を行なつた。

このようにして得られたそれぞれの、3コート2ペーク上塗り塗膜の性能の評価を行なつた。それらの結果は、まとめて同表に示す。

( 16 )

特許2913703

第 6 章 (1)

(17)

特許2913703

33

第 6 條 ②

		実験結果								
		1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
使用ベースコート塗料の呼称	BC-2	BC-3	BC-2	BC-1						
同上塗料層の乾燥膜厚(μm)	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8
使用クリヤーコート塗料Iの呼称	CC-1.0	CC-1.1	CC-1.2	CC-1.3	CC-1.1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1
同上塗料層の乾燥膜厚(μm)	2.6	2.4	2.5	2.5	2.5	2.6	2.4	2.5	2.4	2.4
同上塗料層の乾燥条件	80°Cで30分間									
使用クリヤーコート塗料IIの呼称	CC-1.5	CC-1.8	CC-1.5	CC-1.5	CC-1.4	CC-1.6	CC-1.7	CC-1.9	CC-1.5	CC-1.5
同上塗料層の乾燥膜厚(μm)	2.8	2.9	2.9	2.9	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
同上塗料層の乾燥条件	90°Cで30分間									
塗膜性質	光沢性	9.8	9.8	9.6	9.8	9.9	9.8	9.7	9.7	9.8
塗膜性質	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜性質	UVで3,000時間後の光沢保持率(%)	9.4	9.3	9.2	9.3	9.4	9.3	9.3	9.3	9.2
塗膜性質	耐候性	カタログ-11/14-2-1								

34

## 比較例1~10

参考例12~14で得られたベースコート用塗料と、参考例35~41で得られたクリヤーコート塗料または参考例15で得られたクリヤーコート塗料Iとを用い、かつ、第7表に示されるような条件に従って、燐酸化成処理を行な

50 った軟鋼板に自動車用電着プライマーおよび中塗りサーフェーサーを塗布して得られた塗板上に、まず、エアースプレーにより乾燥膜厚が15~20 μmとなるように、ベースコート塗料を塗装したのち3分間セットし、次いで、クリヤーコート塗料を、乾燥膜厚が30~35 μmとな

( 18 )

35

るよう<sup>に</sup>ウェットオンウェットで塗装し、20分間放置してから電気熱風乾燥機中で、所定の条件で乾燥を行なつた。

このようにして得られた、それぞれの2コート1ペーク上塗り塗膜の性能の評価を行なつた。それらの結果は、まとめて同表に示す。

ただし、比較例10だけは、各実施例と同様にして、ベースコート塗料を塗装し、クリヤーコート塗料を塗装し

特許 2913703

36

乾燥してから、さらに、参考例30で得られたクリヤーコート塗料II、つまり、CC-15を乾燥膜厚が35~40μmとなるように塗布し、10分間放置してから電気熱風乾燥機中で、所定の条件で乾燥を行なつた。

このようにして得られた対照用の3コート2ペーク塗膜についても、同様の性能評価を行なつた。それらの結果は、まとめて示す。

特許2913703

(19)

37

	比 較 表									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
使用ベースコート塗料の厚さ BC-2	BC-2	BC-2	BC-2	BC-2	BC-3	BC-2	BC-1	BC-2	BC-2	BC-2
同上塗料層の乾燥膜厚(μm)	1.8	1.7	1.7	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8
使用クリヤーコート塗料の厚さ CC'-1	CC'-1	CC'-2	CC'-3	CC'-4	CC'-5	CC'-6	CC'-7	CC'-1	CC'-1	CC'-1
同上塗料層の乾燥膜厚(μm)	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.3	3.2	3.3	3.4	3.0
同上塗料層の乾燥条件 140°Cで25分間	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
使用クリヤーコート塗料の厚さ CC'-1.5										CC'-1.5
同上塗料層の乾燥膜厚(μm)										3.4
同上塗料層の乾燥条件 140°Cで25分間										140°Cで25分間
光沢性	9.6	9.5	9.6	9.8	9.1	9.6	9.4	9.7	9.6	9.8
鮮映性	O	△								○
促進耐候性 UVで3,000時間 後の光沢保持率(%)	7.0	7.2	7.1	7.0	7.4	6.8	7.0	7.2	6.5	9.8
耐候性付着性 クリアコート/クリヤー	X									X

38

第6表および第7表からも明らかのように、本発明の方法により得られる3コート2ペーク上塗り塗膜は、外観にも、耐候性にも、そして層間付着性にも、悉く、す

ぐれたものであることが知れる。したがって、本発明方法は極めて有用なものであることが知れる。